ÜBER DIE

ALKALOIDE DER WEISSEN NIESWURZ

(VERATRUM ALBUM).

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

GEORG SALZBERGER

AUS WILDENFELS i. S.

BERLIN 1890.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

HERRN PROFESSOR

DR. MED. RUDOLPH BOEHM

IN

VEREHRUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0042

Über die Alkaloide der weifsen Nieswurz (Veratrum album).

Die Untersuchungen, über welche ich im nachstehenden Bericht erstatte und die ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. med. R. Böhm, im Oktober 1885 begonnen habe, waren auf das Ziel gerichtet, den wirksamen Bestandteil der weifsen Nieswurz, der bis dahin im reinen Zustande noch nicht bekannt war, aufzufinden und zugleich die Angaben früherer Autoren über die Alkaloide dieser Giftpflanze zu revidieren.

Erst nach vierjähriger, unausgesetzter Beschäftigung mit diesem Gegenstand ist es mir gelungen, dieses Ziel der Hauptsache nach zu erreichen; man mag hieraus die Schwierigkeiten ermessen, mit welchen ich zu kämpfen hatte. Bezüglich der Geschichte der auf die Erforschung der chemischen Bestandteile von *Veratrum album* gerichteten Bestrebungen mufs ich mich auf einige kurze Notizen beschränken.

Zuerst sind *Rhizoma Veratri albi* wohl von Pelletier und Caventou[1] chemisch untersucht worden. Die Entdecker des Veratrins hielten auch den wirksamen Bestandteil der weifsen Nieswurz für Veratrin, eine Annahme, die denn auch bis auf den heutigen Tag noch nicht ganz aus den einschlägigen Fachwerken verschwunden ist, obwohl weder Pelletier und Caventou, noch irgend einer der späteren Forscher dieselbe durch ausreichende Thatsachen zu stützen vermochten.

Achtzehn Jahre später entdeckte E. Simon[2] in der weifsen Nieswurz eine krystallisierbare Base, die er Jervin nannte. Sie wurde zuerst von Will[3] 1840 analysiert. Die von diesem Autor aufgestellte

[1] Annal. de Chim. et de Physique 14, 69.
[2] Poggendorfs Annal. 41, 569.
[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 35, 116.

Formel $C_{60}H_{45}N_2O_5$ (alte Atomgewichte) wurde von Limpricht[1] in $C_{30}H_{45}N_2O_3$ umgeändert. A. Weigand[2] und Weppen[3] glaubten ebenfalls das Vorkommen von Veratrin in Veratrum album bestätigen zu können; von letzterem Autor ist dies um so auffallender, als bekanntlich von ihm eine ausgezeichnete Farbenreaktion des Veratrins beschrieben wird[4]. Dragendorff[5] sprach sich gegen das Vorhandensein von Veratrin in der weifsen Nieswurz aus und liefs von Tobien[6] die vorhergenannten Arbeiten revidieren. Letzterer fand nur Jervin und eine amorphe von ihm Veratroidin genannte Base.

Für das Jervin stellt Tobien die Formel: $C_{27}H_{47}N_2O_8$ auf, die indessen durch seine analytischen Befunde nicht hinreichend gestützt erscheint, dem Veratroidin[7] wird die Formel: $C_{24}H_{37}NO_7$ zugeschrieben.

Einen entschiedenen Fortschritt bezeichnet die Abhandlung von Wright und Luff[8]. Dieselben haben nicht nur die Zusammensetzung des Jervins ($C_{26}H_{37}NO_3$) sicherer als bisher festgestellt, sondern neben dieser Base auch noch zwei andere krystallisierbare Alkaloide: das Rubijervin ($C_{26}H_{43}NO_2$) und das Pseudojervin ($C_{29}H_{43}NO_7$) aufgefunden und analysiert. Von diesen Basen hat aber, wie anderen Orts durch Untersuchungen aus dem hiesigen pharmakologischen Institut dargethan werden wird, nur das Jervin eine, wenn auch schwache toxische Wirkung. Rubijervin und Pseudojervin sind ganz unwirksam. Den eigent-

---

[1] Husemann und Hilger, Artikel Jervin S. 383.

[2] Chem. Centralbl. 13. Jahrg. S. 309.

[3] Archiv f. Pharm. 1873.

[4] Fresenius, analytische Zeitschr. Bd. 1, 1862.

[5] Dragendorffs Beitr. zur gerichtl. Chem. 1872, S. 50.

[6] Inaug.-Dissert. Dorpat 1877.

[7] Der Name Veratroidin wurde von Wood dem von Bullock dargestellten wirksamen Alkaloid aus *Veratrum viride*, der officinellen Veratrumart Nordamerikas, beigelegt. Wenn auch noch mehrere Forscher nach dem wirksamen Prinzip dieser Pflanze gefahndet haben, so scheint doch nur Robbins dasselbe in Händen gehabt zu haben, denn er berichtet in einer Sitzung der „pharmaceutischen Gesellschaft“ (Pharm. Journ. and Transact. 1878, Ser. III Vol. VIII) von einem krystallinischen Körper, den er aus den Mutterlaugen des Jervins, Veratrins u. s. w. durch Ausschütteln mit Äther erhalten hat und der mit konzentrierter Schwefelsäure genau so reagiert, wie das unten zu beschreibende Protoveratrin; Robbins nennt dieses Alkaloid Veratridin.

Weitere Angaben über diesen Körper liegen aber zur Zeit nicht vor.

[8] Journ. of chem. Soc. 1879.

lichen wirksamen Bestandteil der weifsen Nieswurz haben wir also auch durch die Untersuchungen Wright und Luff's nicht kennen gelernt; denn ein viertes, von diesen Autoren beschriebenes und mit dem Namen Veratralbin ($C_{28}H_{43}NO_5$) belegtes, amorphes Alkaloid erscheint nicht genügend als chemisches Individuum charakterisiert. Bezüglich der drei krystallisierbaren Basen werde ich im folgenden die Angaben der englischen Chemiker zu bestätigen imstande sein.

Es sind von mir im Laufe von vier Jahren in sechs gröfseren Versuchsreihen zusammen 300 kg *Rhizoma Veratri albi* verarbeitet worden. Auch die Samen der Pflanze, von denen mir allerdings nur eine kleinere Quantität zur Verfügung stand, habe ich untersucht. Ich will den Leser nicht mit einer ausführlichen Beschreibung aller der verschiedenen Methoden ermüden, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bediente und beschränke ich mich darauf, nur diejenigen anzugeben, welche sich als brauchbar erwiesen haben.

Um mich aber hierbei möglichst kurz fassen zu können, ist es notwendig, die Hauptergebnisse meiner Arbeit vorweg anzuführen.

Es hat sich herausgestellt, dafs als wirksamster Bestandteil in *Rhizoma Veratri* eine krystallisierbare Base von enormer Giftigkeit enthalten ist, welcher ich den Namen Protoveratrin gebe. Ich fand ferner Jervin, Rubijervin und Pseudojervin und aufser diesen drei bereits bekannten noch ein viertes krystallisierbares Alkaloid, das Protoveratridin. Diese fünf Basen vermochte ich in Mengen zu isolieren, welche zu den erforderlichen Elementaranalysen und der Darstellung der wichtigsten Verbindungen ausreichend waren. Ich bin aber aufserdem neben grofsen Mengen amorpher, noch anderen krystallinischen Alkaloiden begegnet, die nur in geringeren Ausbeuten erhalten werden konnten, und ich glaube daher, dafs mit obigen fünf die Reihe der in *Rhizoma Veratri albi* existierenden Pflanzenbasen noch nicht abgeschlossen sein dürfte. Wirksam sind nur Protoveratrin und Jervin; alle anderen erwiesen sich bisher als ungiftig. Über die genannten fünf Alkaloide werde ich in fünf besonderen Abschnitten berichten.

Eine für die Wahl des Darstellungsverfahrens mafsgebende Thatsache ist die grofse Zersetzlichkeit des Protoveratrins, infolge deren es wohl auch allen meinen Vorgängern entgangen ist. Stärkere Mineralsäuren und hohe Temperaturen dürfen unter keiner Bedingung angewandt werden, wenn dieser Körper erhalten werden soll, während alle die übrigen Alkaloide ein weniger subtiles Verfahren recht wohl

vertragen. Ich werde daher zwei verschiedene Methoden zu beschreiben haben.

1. Das Barytverfahren, durch welches man reichliche Mengen Jervin, Rubijervin und Protoveratridin verhältnismäfsig rasch und bequem erhält, aber kein Protoveratrin.

2. Das Metaphosphorsäureverfahren, welches die Gewinnung des Protoveratrins und Pseudojervins gestattet und als Nebenprodukte, allerdings nur geringere Mengen, von Jervin und Rubijervin liefert.

Die Alkaloidausbeuten waren in meinen Versuchen erheblich von einander verschieden. Mit Sicherheit aber kann ich angeben, dafs das ganze Rhizom mit den Nebenwurzeln (*cum fibrillis*) mehr Protoveratrin liefert, als das von den Nebenwurzeln getrennte. Ich vermuthe, dafs aufserdem die Art des Trocknens nicht ohne Einflufs auf die Ausbeute ist. Die oft ziemlich umfangreichen Rhizome trocknen jedenfalls in toto ohne Zuhilfenahme höherer Temperaturen sehr langsam, und es dürfte sich wohl auch für unsere Droge die Vorschrift der Pharmacopoea of the U. St. A. empfehlen, welche das Rhizom von *Veratrum viride* in Querscheiben zerschnitten trocknen läfst.

Die Vorbearbeitung eines Teiles des Materials haben in dankenswerter Bereitwilligkeit die Firmen: Gehe & Comp. in Dresden und R. H. Paulcke in Leipzig übernommen.

I. Das Barytverfahren.

Mittelfein gepulvertes Rhizom wird pro Kilo mit 300 g gepulvertem Barythydrat innig gemischt und mit gerade so viel Wasser (500 g) durchgearbeitet, dafs sich das Gemisch bequem mit Äther ausschütteln läfst. Die angegebene Barytmenge ist, wie der Versuch ergab, hinreichend, um die Alkaloide nahezu vollständig in ätherische Lösung übergehen zu lassen. Das Ausschütteln wurde der Sicherheit wegen in grofsen, 10 Liter fassenden Blechkanistern mit weiter, durch einen aufschraubbaren Messingdeckel mit Kautschukdichtung luftdicht verschliefsbarer Öffnung ausgeführt. Zu einem Kilo Pulver wurden 5 kg Äther verwandt. Dreimaliges Ausschütteln genügte zur nahezu vollständigen Extraktion der Alkaloide. Die dunkelgrün gefärbten Ätherauszüge wurden im lebhaften Wasserstoffstrome bei möglichst niederer Temperatur vom Äther befreit. Die Destillationsrückstände

bildeten einen dünnen, dunkelgrünen Syrup von exquisitem Anisgeruch (dieser Geruch war schon beim Anstoſsen des Rhizompulvers aufgetreten) und setzten nach mehrtägigem Stehen reichliche Mengen wetzsteinförmiger Krystalle ab, von denen die grüne Mutterlauge durch Abgieſsen getrennt wurde.

Die Krystalle wurden mit Äther auf dem Filter so lange abgewaschen, bis dieser farblos ablief, und bestanden der Hauptmenge nach aus Jervin. Aus 50 kg Pulver erhielt ich 50 g, also 0,1 Proz. von diesem Rohjervin. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden aus dem Rohjervin zunächst 2,5 g in Alkohol fast unlösliches Protoveratridin (siehe dieses) abgetrennt, und dann das Jervin, wie in dem einschlägigen Kapitel dargethan, weiter gereinigt und von beigemischtem Rubijervin (2,5 g) getrennt.

Da ich bei den ersten, nach dem Barytverfahren angestellten Versuchen noch keine Kenntnis von der Existenz und den Eigenschaften des Protoveratrins hatte, so habe ich viel Zeit und Mühe darauf verwandt, die Mutterlaugen, welche das Rohjervin abgeschieden hatten und noch sehr groſse Mengen Alkaloids enthielten, weiter aufzuarbeiten. Der Syrup wurde zunächst wieder mit Äther versetzt und von dem nach einiger Zeit entstandenen Bodensatz filtriert, der Äther sodann abdestilliert und der Rückstand mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt. — Dabei verblieb als ein in saurem Wasser unlöslicher Teil ein stark nach Anis riechendes, grünes, fettiges Öl, woraus ich durch Wasserdämpfe einige Gramm eines hellgelben, ätherischen Öls abtrieb, das in Wasser untersank, zwischen 180 bis 220° siedete und den Anetholgeruch noch heute nach $3^1/_2$jähriger Aufbewahrung in exquisiter Weise besitzt. Die salzsaure, wässerige Flüssigkeit gab, mit Ammoniak alkalisiert, eine starke Trübung, die sich durch Erhitzen in einen voluminösen Niederschlag verwandelte. Ich vermutete hiernach (vgl. Schmidt und Köppen[1]) die Anwesenheit veratrinähnlicher Alkaloide und fällte daher unter Erhitzen mit Ammoniak. Der abfiltrierte, sehr voluminöse Niederschlag wurde mit kochend heifsem Wasser gewaschen und dann zwischen Fliefspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. So wurde ein bräunliches, amorphes, stark niesenerregendes Pulver erhalten, das beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure sich anfänglich schwach rosa, hierauf orangeviolett und schwach grünlich färbte.

---

[1] Archiv d. Pharm. 1877.

Bei den Fällungen in der Hitze war mir das Auftreten an Buttersäurerester erinnernder Gerüche aufgefallen. Dies liefs auf Zersetzungsvorgänge schliefsen, und ich wagte daher nicht, die weitere Reinigung des amorphen Alkaloidgemisches durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak zu wiederholen. Es wurde daher das amorphe Pulver konsequent so lange mit ganz absolutem Äther behandelt, bis schliefslich ein klar und ohne Rückstand in Äther löslicher Körper resultierte. Aus den durch Äther wiederholt bewirkten Abscheidungen wurden noch etwas Protoveratridin und Rubijervin gewonnen.

Als in Äther vollkommen löslich verblieb schliefslich eine gröfsere Menge (10 g) eines fast farblosen, amorphen Pulvers, das sehr heftiges Niesen verursachte und zu 2 mg ein Kaninchen in kurzer Zeit tötete. Es war leicht löslich in Äther, Äthyl-, Amyl- und Methylalkohol, schwer löslich in Benzin, Benzol und Ligroin. Der Schmelzpunkt lag zwischen 130 bis 135° C. Konzentrierte Schwefelsäure gab mit dieser Base eine lebhaft rote Farbe mit schwach grünlichem Rande; mit verdünnter Salzsäure entstand eine schwach rosa gefärbte, grün fluorescierende Lösung, deren Färbung beim Erwärmen wieder verschwand; mit konzentrierter Salpetersäure erhielt ich eine schwache Rotfärbung. Die Verbrennungen der bei 105° C. getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2524 g lieferten: 0,6115 g CO_2 = 66,07 Proz. C, 0,2058 g H_2O = 9,06 Proz. H.

II. 0,2868 g lieferten: 0,6950 g CO_2 = 66,09 Proz. C, 0,2290 g H_2O = 8,87 Proz. H.

III. 0,2816 g lieferten: 0,6751 g CO_2 = 65,38 Proz. C, 0,2181 g H_2O = 8,60 Proz. H.

IV. 0,2712 g lieferten: 0,6705 g CO_2 = 67,42 Proz. C, 0,2117 g H_2O = 8,67 Proz. H.

Die in den Grenzen von 2 Proz. schwankenden Kohlenstoffwerte aus obigen Analysen waren der Annahme, dafs ein einheitlicher Körper vorlag, nicht günstig. Tobien hatte für sein Veratroidin im Mittel 63,41 Proz. und 8,02 Proz. H, Wright und Luff für das Veratralbin 70,96 Proz. C und 9,27 Proz. H gefunden, so dafs also die Ergebnisse meiner Analysen gerade in der Mitte zwischen denen Tobien's und der englischen Autoren liegen. Meine Bemühungen, den amorphen Körper durch verschiedene, hier der Kürze halber nicht näher zu beschreibenden Prozeduren weiter zu reinigen, hatten schliefslich

den Erfolg, dafs von der amorphen Base so gut wie nichts übrig blieb und an ihrer Stelle krystallinische Alkaloide auftraten, die sich als Protoveratridin und Rubijervin erwiesen. Auch bei verschiedenen anderen meiner Versuche bin ich ganz ähnlichen, mehr oder weniger giftigen und niesenerregenden, amorphen Alkaloiden begegnet, bei denen ich aber immer die gleichen ungünstigen Resultate erhielt.

Ich glaube daher, dafs diese Körper Gemenge mehr oder weniger weit fortgeschrittener Zersetzungsprodukte des Protoveratrins sind und zu diesem Alkaloid etwa in dem Verhältnisse stehen, wie die früher im Handel ausschliefslich vorkommenden amorphen Aconitine zu dem krystallisierbaren reinen Aconitin.

Dafs auch Tobien's Veratroidin und Wright und Luff's Veratralbin solche Gemische von Zersetzungsprodukten waren, ist mir aufserordentlich wahrscheinlich.

II. Das Metaphosphorsäureverfahren.

Dafs ich schliefslich den wirksamen Bestandteil der weissen Nieswurz in reiner Form auffand, verdanke ich hauptsächlich dem Umstande, dafs ich alsbald anfing, genau darauf zu achten, inwieweit durch meine Prozeduren die Wirksamkeit der vorliegenden Präparate vermehrt oder vermindert wurde. Das Metaphosphorsäureverfahren, wie ich es nachstehend beschreiben werde, ist das Resultat vieler sorgfältiger Versuche und hat mich zuletzt niemals im Stiche gelassen. Ich möchte noch die Bemerkung vorausschicken, dafs das Protoveratrin sehr leicht aus der gepulverten Droge in reines, kaltes Wasser übergeht, sich aber aus dem aufserordentlich stark wirkenden und sehr sauer reagierenden wässerigen Auszug nach meinen bisherigen Erfahrungen nicht in krystallinischer Form isolieren läfst.

Geht man auf die Gewinnung krystallisierten Protoveratrins aus, so ist es notwendig, die Rohdroge zunächst durch Extrahieren mittels Äthers oder Petroleumbenzins von fett- und harzartigen Stoffen möglichst zu befreien.

Auf diese Weise kam ich in den Besitz von 6 kg (also 2,0 Proz.) eines grünen, mit braunen Harzklümpchen versetzten Fettes, in welchem reichliche Mengen charakteristischer Fettsäurekrystalle eingebettet lagen. Das mit Äther erschöpfte Pulver liefs ich sodann mit 80 proz. Alkohol extrahieren und von den alkoholischen Auszügen den Weingeist im Vakuum abtreiben.

Dieses dünnflüssige Extrakt wurde in Portionen von je 500 g zunächst mit 5 l essigsaurem Wasser angerührt, von den hierin unlöslichen Bestandteilen schnell abfiltriert, und nun die Flüssigkeit so lange mit fester Metaphosphorsäure behandelt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Durch dieses Verfahren wird eine bedeutende Reinigung der Alkaloidlösung erzielt. Es werden grofse Mengen amorpher Stoffe, aufserdem aber Jervin und Rubijervin in unlöslichen Verbindungen abgeschieden. Die von dem voluminösen Niederschlag auf grofsen Faltenfiltern rasch abfiltrierte Flüssigkeit erscheint bedeutend heller als zuvor. Sie wird nun mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt (wobei kein Protoveratrin gefällt wird), von dem geringen flockigen Niederschlag abermals rasch durch Filtration getrennt und nun sofort mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers scheidet sich gewöhnlich das Protoveratrin schon im Destillationsgefäfs krystallinisch aus und kann dann, von den hellen, syrupösen Mutterlaugen getrennt, verhältnismäfsig leicht aus starkem Alkohol umkrystallisiert und von den zugleich vorhandenen kleinen Mengen Rubijervins und Jervins isoliert werden.

Aus den bereits mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeiten erhielt ich durch weiteres Erschöpfen mit Chloroform das Pseudojervin. Protoveratridin wird bei der Anwendung des Metaphosphorsäureverfahrens nicht erhalten, ein Umstand, der dafür spricht, dafs diese krystallinische Base ein Zersetzungsprodukt des Protoveratrins ist.

Aus dem Samenextrakt konnte ich kein Protoveratrin und Pseudojervin gewinnen. Der Niederschlag, der in der abfiltrierten essigsauren Extraktlösung auf Zusatz von Ammoniak entstand, enthielt zum gröfsten Teile Rubijervin, dem nur Spuren Jervins beigemengt waren. Durch Ausschütteln mittels Äthers entzog ich dem Filtrat eine wetzsteinförmig krystallisierende Base, die mit konzentrierter Schwefelsäure einen violetten Farbenton erzeugte, zwischen 195 bis 200° C. schmolz und ein ähnliches, wenn auch schwächeres Vergiftungsbild zeigte wie Protoveratrin. Die Ausbeute war äufserst gering, und ich mufste deshalb weitere Versuche damit unterlassen.

1. Protoveratrin.

Das Protoveratrin krystallisiert, wie bereits oben bemerkt, in der Regel schon beim Abdestillieren der ätherischen Lösung an den Wänden des Destillationsgefäfses zum Teil aus. Ich brachte die Mutterlauge gewöhn-

lich in eine Krystallisierschale, spülte die den Wänden anhaftenden Krystalle mit etwas Äther nach und liefs dann einige Tage unter einer Glocke stehen, bis keine Vermehrung der Krystallisation mehr wahrzunehmen war. Dann goſs ich die Mutterlauge ab, wusch die Krystalle auf dem Filter mit wenig Äther und benutzte zum Umkrystallisieren absoluten Alkohol. Das letzte Verfahren kann nun noch mit bedeutenden Verlusten verbunden sein, die bis zur Hälfte der vorhandenen Menge anwachsen können, wenn man nicht besondere Wege einschlägt, die ich erst ganz zuletzt aufgefunden habe. Protoveratrin ist nämlich in absolutem Alkohol um so schwieriger löslich, je reiner es ist und hat die unangenehme Eigentümlichkeit, daſs es aus den verdünnten alkoholischen Lösungen nur zum Teil sich wieder krystallinisch abscheidet, zum anderen aber beim langsamen und noch mehr beim schnellen Verdunsten in gefärbte Syrupe sich umwandelt, die durch kein Mittel mehr zum Krystallisieren zu bringen sind.

Mit unerheblichen Verlusten gelang mir das Reinigen und Umkrystallisieren auf folgende Weise: Die mit Äther abgewaschenen, gewöhnlich schon fast farblosen Krystalle werden in einem Kolben mit wenig Alkohol übergossen und auf dem Dampfbad zum lebhaften Kochen erhitzt. Nach einigen Minuten wird die gesättigte Lösung durch ein auf dem Heiſswassertrichter befindliches Filter rasch von den im Kolben verbleibenden Krystallen in eine Krystallisierschale abgegossen, worin alsbald die Krystallisation beginnt und in kurzer Zeit beendet ist. Der über den Krystallen stehende Alkohol (die Mutterlauge) wird nun auf die im Kolben verbliebenen Krystalle zurückgegossen, wieder gekocht, durch dasselbe Filter filtriert, und das so oft wiederholt, bis die ganze Krystallmenge umkrystallisiert ist. Zuletzt ist der bei dem häufigen Kochen verdunstete Alkohol zu ersetzen.

Die Gesammtausbeute an Protoveratrin ist eine sehr geringe und belief sich bei dem einen Versuche, den ich als brauchbaren Maſsstab verwenden kann, auf 0,3 g pro Kilo.

Das Alkaloid krystallisiert aus verdünnteren Lösungen in mikroskopischen, aufserordentlich dünnen, scheinbar rechteckigen, vierseitigen Täfelchen, die häufig auch durch Abschnitte zweier Diagonalecken sechsseitig sind. Aus konzentrierterer Lösung schieſst es in wohlausgebildeten, in maximo 1 bis 2 mm groſsen, farblosen, glänzenden Krystallen an, die dem monoklinen System angehören dürften. Sie bilden (siehe Fig. 1 der Tafel I) mehr oder weniger dicke, sechseckige

Tafeln, die von zehn Flächen (4 fünfeckigen, 4 viereckigen und 2 sechseckigen) begrenzt sind. Die Krystalle sind luftbeständig und im ganz reinen Zustand fast in allen Lösungsmitteln schwer löslich; ganz unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther. Chloroform und kochender 96proz. Alkohol lösen verhältnismäfsig reichliche Mengen. Von kaltem Äther wird sehr wenig, etwas mehr von kochendem aufgenommen.

Die alkoholische Lösung bläut deutlich rotes Lackmuspapier. Verdünnte Säuren lösen das Alkaloid mit Ausnahme von Essigsäure rasch. Die Lösung ist anfangs geschmacklos, bringt aber allmählich einen bitteren Geschmack und ein starkes Gefühl der Vertaubung auf der Mund- und Lippenschleimhaut hervor. In die Nase gebracht, bewirken minimale Stäubchen aufserordentlich heftiges Niesen.

Das Protoveratrin ist aufserordentlich giftig und tötet in subcutan applizierten Dosen von 0,5 mg ausgewachsene Kaninchen.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die zu Pulver zerdrückten Krystalle langsam mit grünlicher Farbe auf, die später in kornblumenblau und nach einigen Stunden in violett übergeht. Reibt man Protoveratrin in demselben Verhältnis, wie zur Veratrinreaktion, mit Zucker zusammen und bringt dazu konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht erst eine grünliche Farbe, die nach und nach in olivgrün, schmutzig grün und zuletzt in dunkelbraun übergeht, also ganz anders wie beim Veratrin. Eine mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmte Probe färbt sich anfangs hell-, später dunkelkirschrot und entwickelt nach Isobuttersäure riechende Dämpfe. Ebenso verhält sich Protoveratrin beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und Phosphorsäure. Konzentrierte Salzlösungen des Protoveratrins werden durch Ammoniak schon in der Kälte, verdünnte erst beim Erwärmen gefällt. In letzterem Falle scheidet sich die Base in Form vierseitiger Täfelchen quantitativ aus der Lösung ab.

Durch Nessler's Reagens, Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure werden in den Salzlösungen starke Niederschläge erzeugt, Gerbsäure, Platinchlorid und Quecksilberchlorid erzeugen keine Fällungen. Protoveratrin schmilzt unter Schwärzung bei 245—250° C.

Die Elementaranalysen der bei 115° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2635 g lieferten: 0,5900 g CO_2 und 0,1885 g H_2O.
II. 0,2680 g lieferten: 0,6020 g CO_2 und 0,1940 g H_2O.

III. 0,4200 g lieferten: 8 ccm feuchten N bei 17° C und 763 mm Druck = 2,22 Proz. N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{32}H_{51}NO_{11}$	I.	II.	III.
C = 61,44 Proz.	61,06 Proz.	61,26 Proz.	—
= 8,16 „	7,95 „	8,04 „	—
N = 2,24 „	—	—	2,22 Proz.

Protoveratrin-Goldchlorid, $C_{32}H_{51}NO_{11}HCl.AuCl_3$.

Das Molekulargewicht bestimmte ich mit Hilfe des Golddoppelsalzes, welches sich als voluminöser, goldgelber, amorpher Niederschlag aus einer frisch bereiteten, schwachsalzsauren Lösung auf Zusatz von Goldchlorid abschied. Diesen Niederschlag sammelte ich sofort auf einem Saugfilter, wusch mit ganz wenig Wasser aus, preſste zwischen Flieſspapier die anhängende Flüssigkeit ab und trocknete das Salz schlieſslich vor Licht geschützt über Schwefelsäure. Versuche, das Golddoppelsalz aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, schlugen fehl.

Die erhaltene, lufttrockene Substanz verlor, bis auf 120° getrocknet, nicht an Gewicht und ist demnach frei von Krystallwasser. Beim Verbrennen des Golddoppelsalzes entwickelte sich ein deutlicher Isobuttersäuregeruch.

I. 0,2665 g hinterlieſsen nach dem Glühen: 0,0540 g Au.
II. 0,3160 g hinterlieſsen: 0,0640 g Au.

Berechnet für:	Gefunden:	
	I.	II.
$C_{32}H_{51}NO_{11}HCl\,.\,AuCl_3$ Au = 20,38 Proz.	20,26 Proz.	20,25 Proz.

Die Darstellung anderer zur Analyse verwendbarer Salze ist mir nicht gelungen.

Aus mancherlei Versuchen und Beobachtungen darf ich schlieſsen, daſs sich das Alkaloid in saurer Lösung rasch zersetzt. So zeigten z. B. zu Wirkungsproben angefertigte Salzlösungen regelmäſsig schon nach wenigen Tagen eine bedeutende Abnahme der Wirksamkeit. Aufserdem tritt in der schwefelsauren Lösung schon nach kürzester Zeit der charakteristische Geruch nach Isobuttersäure so stark auf, daſs er wohl unter den Reaktionen aufgezählt zu werden verdient, welche zur Erkennung des Protoveratrins dienen können. Dieses Verhalten läſst

vermuten, daſs die neue Base, analog dem Veratrin, eine esterartige Verbindung ist. Als ich in der Absicht, ein schwefelsaures Salz darzustellen, 0,35 g Protoveratrin in schwefelsaurer Lösung über Schwefelsäure langsam verdunsten lieſs, entwickelte sich schon am zweiten Tag der Geruch nach Isobuttersäure. Nach einiger Zeit schieden sich vierseitige, rhombische Plättchen ab, die sich mit konzentrierter Schwefelsäure schön violett färbten und beim Umkrystallisieren sich in Prismen verwandelten, deren Schmelzpunkt zwischen 150—160° C. lag. Die Wirkung hatte bedeutend abgenommen, und es lag hier auf jeden Fall schon ein Spaltungsprodukt des Protoveratrins vor. Leider fehlte es mir an Material, um einen Spaltungsversuch in gröſserem Maſsstabe auszuführen.

Die Vergleichung der Formeln des Protoveratrins: $C_{32}H_{51}NO_{11}$ und Veratrins: $C_{32}H_{49}NO_9$ läſst auf eine nähere Verwandtschaft dieser beiden Alkaloide mit einander schlieſsen. Ihre Identität glaube ich durch die vorstehend mitgeteilten Thatsachen als ausgeschlossen ansehen zu dürfen. Zudem ist auch die Wirkung des Protoveratrins nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ wesentlich von der des Veratrins verschieden. Näheres über die pharmakologischen Eigenschaften der neuen Base wird anderen Ortes berichtet werden.

2. Protoveratridin.

Beim Barytverfahren hatte ich aufser Jervin und Rubijervin zwei Basen erhalten, welche in Gestalt vierseitiger Plättchen krystallisierten und mit konzentrierter Schwefelsäure sich rotviolett färbten. Beim Metaphosphorsäureverfahren waren mir diese Körper nicht begegnet. Dagegen erhielt ich, wie oben bemerkt, aus Protoveratrin gelegentlich einen Körper von der gleichen Schwefelsäurereaktion. Diese beiden Alkaloide lagen mir in etwas gröſserer Menge vor, und ich konnte sie analysieren. Ich habe für das eine derselben, dessen Formel sich mit einiger Sicherheit feststellen lieſs, den Namen Protoveratridin gewählt, weil meine Beobachtungen es wahrscheinlich machen, daſs er und wohl auch der andere sich ähnlich verhaltende Körper als Spaltungsprodukte des Protoveratrins auftreten.

Das im nachstehenden zu besprechende Protoveratridin (ca. 6 g) gewann ich bei der Barytmethode aus dem in Spiritus fast unlöslichen Teil des Rohjervins, und aufserdem bei den bereits früher (p. 8, 9

und 10) beschriebenen Versuchen, welche auf die Reinigung der beim Barytverfahren erhaltenen, amorphen Base hinzielten. Die Base war nur durch grofse Mengen Chloroforms und 95proz. Alkohols in Lösung zu bringen. Durch mehrfaches Umkrystallisieren erhielt ich sie schliefslich in der Form farbloser, vierseitiger Plättchen (vgl. Fig. 2 der Tafel I), deren Schmelzpunkt bei 265° C. lag. In Alkohol, Chloroform, Methylalkohol und Aceton ist Protoveratridin sehr schwer löslich, unlöslich in Benzol, Petroläther und Äther. Es wirkt nicht niesenerregend und ist ungiftig, doch schmeckt die Lösung in verdünnten Säuren sehr bitter. Bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht anfangs eine violette, dann eine kirschrote Farbe, die genau mit der Endreaktion des Veratrins übereinstimmt. Eine Lösung in starker Salzsäure färbt sich beim Erwärmen hellroth, ebenso wie eine salzsaure Veratrinlösung, aber unter Entwickelung eines deutlichen Isobuttersäuregeruchs. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht erst eine hellblutrote, später eine karmoisinrote Färbung und gleichfalls ein unverkennbarer Isobuttersäuregeruch. Besonders diese sehr intensiv auftretenden Gerüche, die, wie oben bemerkt, auch beim Protoveratrin entstehen, deuten auf nähere Beziehung zu letzterer Base hin. In verdünnten Säuren löst sich Protoveratridin rasch auf und scheidet sich nach kurzer Zeit auf Zusatz von Ammoniak krystallinisch wieder ab. Die schwefelsaure Lösung giebt mit Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure, Gerbsäure und Quecksilberjodidjodkalium starke Niederschläge, keine mit Platinchlorid, Kaliumcadmiumjodid und Millons Reagens. Beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 105° C. fand keine Gewichtsabnahme statt.

I. 0,3395 g lieferten bei der Verbrennung im offenen Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale: 0,7755 g CO_2 und 0,2585 g H_2O.

II. 0,2440 g gaben, im einseitig geschlossenen Rohre mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,5600 CO_2 und 0,1985 H_2O.

III. 0,2700 g lieferten 0,6165 g CO_2 und 0,2125 g H_2O.

IV. 0,3390 g lieferten 9 ccm feuchten N bei 14° C. und 765 mm Druck = 3,14 Proz. N.

V. 0,4220 g lieferten 11 ccm feuchten N bei 14° C. und 752 mm Druck = 3,03 Proz. N.

Berechnet für:	Gefunden:			Gefunden
$C_{26}H_{45}NO_8$	I.	II.	III.	im Mittel:
C = 62,52 Proz.	62,29 Proz.	62,59 Proz.	62,27 Proz.	C = 62,38 Proz.
H = 9,01 „	8,46 „	9,04 „	8,74 „	H = 8,75 „
N = 2,8 „	IV. 3,14 Proz.		V. 3,03 Proz.	N = 3,08 „

Protoveratridin — Platinchlorid;

$(C_{26}H_{45}NO_8HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.

Zur Bestimmung der Molekulargröfse des Protoveratridins verwendete ich das Platindoppelsalz. Wie ich schon oben bei den Reaktionen angeführt habe, giebt eine Salzlösung des Protoveratridins mit Platinchloridlösung keine Fällung, setzt man aber Alkohol hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit das Doppelsalz in Gestalt grofser sechsseitiger Platten aus. Dieselben sammelte ich auf einem Filter, wusch einige Male mit Alkohol nach und trocknete über Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf 100° C. verlor das Salz sein Krystallwasser.

0,2145 g verloren 0,0150 g Krystallwasser.

I. 1995 g hinterliefsen im Tiegel, bis zum konstanten Gewicht geglüht, 0,0268 g Pt.

II. 0,1730 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0235 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{26}H_{45}NO_8HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.	I.	II.
Pt = 13,81 Proz.	13,43 Proz.	13,58 Proz.
$6H_2O$ = 7,13 „	6,99 Proz. H_2O.	

Beim vorsichtigen Einäschern war anfangs ein deutlicher Scatolgeruch bemerkbar.

Bei den Versuchen, die durch das Barytverfahren erhaltene, amorphe Base zu reinigen, hatte ich aufser dem Protoveratridin noch eine andere Base gewonnen, die in der Schwefelsäurereaktion und in der Krystallform mit diesem übereinstimmte, jedoch durch einen anderen Schmelzpunkt (derselbe lag zwischen 190 bis 205°) ausgezeichnet war und sich aufserdem in starkem Spiritus sehr leicht löste. Ich konnte mit diesem Körper nur zwei Elementaranalysen ausführen. Die Verbrennungen der bei 110° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2510 g lieferten: 0,5380 g CO_2 = 58,45 Proz. C, 0,1945 g H_2O = 8,61 Proz. H.

II. 0,2060 g lieferten: 0,4395 g CO_2 = 58,18 Proz. C, 0,1615 g H_2O = 8,71 Proz. H.

Diese Werte liefsen sich etwa mit der Formel $C_{26}H_{45}NO_{10}$ in Einklang bringen, welche C = 58,75 Proz. und H = 8,47 Proz. verlangen würde.

3. Pseudojervin.

Wie schon erwähnt, wurde das Pseudojervin bereits von Wright und Luff entdeckt. Sie haben es rein dargestellt, analysiert und die Formel $C_{29}H_{43}NO_7$ aufgestellt. Durch die Barytmethode gelang es mir nicht, dasselbe zu erhalten, was wahrscheinlich in der aufserordentlichen Schwerlöslichkeit desselben in Äther seinen Grund hatte. Erst durch die Metaphosphorsäuremethode glückte mir die Isolierung desselben, und zwar durch Ausschütteln der schon mit Äther erschöpften Flüssigkeit mittels Chloroforms. Der Chloroformrückstand war zunächst völlig amorph, erst bei der nachträglichen Behandlung mit starkem Alkohol kamen krystallinische, kugelrunde Gebilde zum Vorschein, welche schon bei der leisesten Erschütterung genau in der Äquatorzone auseinanderfielen. Aus Spiritus, in welchem das Pseudojervin sehr schwer löslich ist, krystallisiert es in breiten, dünnen, sechsseitigen Tafeln mit etwas abgerundeten Ecken, welche das Licht stark brechen.

Die Ausbeute war gering, nur 2,5 g standen mir zur Verfügung. Chloroformhaltiger Spiritus löst Pseudojervin leichter auf als reiner Spiritus, noch leichter ist es in einem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform und reinem Chloroform löslich. In Benzol ist es schwer löslich; fast unlöslich in Petroläther, Äther und Toluol. Die alkoholische Lösung bläut rotes Lackmuspapier.

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in wohlausgebildeten, langen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind; das salzsaure Salz, welches sich in undeutlichen Sphärokrystallen ausscheidet und sich aus Alkohol gallertartig absetzt, ist in Wasser schwer löslich. So aufserordentlich schwer löslich, wie es Wright und Luff beschreiben, so dafs es selbst mit heifsem Wasser ausgewaschen werden könnte, habe ich es nicht gefunden.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Pseudojervin mit grüner Farbe auf, die bald in schmutzig grün übergeht. Den Schmelzpunkt fand ich zwischen 300 bis 307° C. liegend (Wright und Luff gaben 299° an).

Aus seinen Salzlösungen wird Pseudojervin durch Ammoniak käsig gefällt. In der schwefelsauren Lösung erzeugen Goldchlorid, Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberjodidjodkalium, Pikrinsäure, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure Niederschläge, während sie durch Platinchlorid nicht gefällt wird.

Pseudojervin enthält kein Krystallwasser. Zur Elementaranalyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz verwendet.

I. 0,1395 g lieferten: 0,3435 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.
II. 0,2175 g lieferten: 0,5370 g CO_2 und 0,1615 g H_2O.
III. 0,1375 g lieferten: 3,5 ccm feuchten N bei 755 mm Druck und 20° C. = 2,89 Proz. N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{29}H_{43}NO_7$	I.	II.	III.
C = 67,31 Proz.	67,15 Proz.	67,33 Proz.	—
H = 8,31 „	8,48 „	8,25 „	—
N = 2,70 „	—	—	2,89 Proz.

Pseudojervingoldchlorid, $C_{29}H_{43}NO_7HCl, AuCl_3$.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Pseudojervins mit einer Lösung von Goldchlorid, so fällt sofort das Doppelsalz in gelben Flocken aus. Ich preſste den rasch filtrierten, goldgelben Niederschlag zwischen Fliefspapier ab und trocknete ihn, vor Licht geschützt, über Schwefelsäure. Es gelang mir nicht diese Verbindung aus Alkohol krystallinisch zu erhalten.

Das lufttrockene Doppelsalz verlor, bei 80° getrocknet, nicht an Gewicht. Bei 80° getrocknet hinterlieſsen

0,2765 g beim Glühen im Tiegel bis zum konstanten Gewicht 0,063 g Au = 22,78 Proz. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{29}H_{43}NO_7HCl,AuCl_3$	
Au = 22,95 Proz.	22,78 Proz.

Wie ersichtlich, zeigen obige Befunde mit denen Wright und Luff's und der von diesen Autoren aufgestellten Formel $C_{29}H_{43}NO_7$ befriedigende Übereinstimmung.

4. Jervin.

Das in reichlichster Menge in *Veratrum album* anzutreffende Alkaloid ist das Jervin. Sowohl durch die Baryt-, als auch durch die Metaphosphorsäuremethode hatte ich dasselbe in guter Ausbeute erhalten. Bei der ersteren bestand der aus der ätherischen Lösung abgeschiedene unlösliche, krystallinische Rückstand zum gröfsten Teil aus Jervin, bei letzterer war es zumeist in den mit Metaphosphorsäure erhaltenen Niederschlägen vorhanden. Zur Trennung vom begleitenden

Rubijervin verfolgte ich das Verfahren von Wright und Luff, welches darin besteht, dafs man die Krystallmasse mit verdünnter Schwefelsäure bei mäfsiger Wasserbadtemperatur digeriert. Von dem in Wasser fast unlöslichen Jervinsulfat filtrierte ich nun das in Lösung befindliche schwefelsaure Rubijervin ab, wusch einige Male mit destilliertem Wasser nach, trocknete und regenerierte schliefslich das freie Jervin durch Kochen mit Alkohol und kohlensaurem Natron. Aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, erhielt ich es in Form atlasglänzender, prismatischer Krystalle (vergl. Fig. 3 der Tafel I), die sich aus konzentrierten Lösungen oft wetzsteinförmig ausschieden.

Jervin ist im Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform und Aceton nicht allzuschwer löslich, sehr schwerlöslich in Äther und fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Seine Salzlösungen werden durch Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Gold- und Platinchlorid gefällt, durch Gerbsäure und Kaliumcadmiumjodid nur getrübt und durch Quecksilberchlorid gar nicht verändert; durch Ammoniak wird die Base krystallinisch, in zarten Nädelchen niedergeschlagen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid anfangs gelblich auf, diese Farbe geht dann in grün und zuletzt in schmutzig grün über. Bezüglich dieser Farbenreaktionen stimmt es genau mit denen des Pseudojervins überein. Beim Kochen mit starker Salzsäure tritt aufser schwacher Gelbfärbung nichts Bemerkenswertes hervor.

Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bildet das Jervin in Wasser sehr schwerlösliche Salze, mit Essigsäure und Phosphorsäure leichtlösliche Verbindungen. Den Schmelzpunkt des reinen Jervins fand ich bei 238 bis 242° C. (Wright und Luff geben 237° an). Krystallwasser habe ich beim Trocknen bis 100° C. nicht beobachten können. Wenn solches vorhanden gewesen wäre, wie Wright und Luff angeben, so müfste es schon beim Stehen über Schwefelsäure entwichen sein, was durchaus nicht so unwahrscheinlich ist, da der Gewichtsverlust durchschnittlich 6,35 Proz. betrug, immerhin 2,16 Proz. mehr, als einem Molekül Krystallwasser entspräche.

I. 0,3255 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0208 g an Gewicht = 6,39 Proz. H_2O.

II. 0,3240 g Substanz verloren 0,0205 g an Gewicht = 6,33 Proz. H_2O.

Bei der Verbrennung der bei 100° getrockneten Base erhielt ich folgende Werte:

I. 0,3032 g lieferten: 0,8407 g CO_2 = 75,61 Proz. C, 0,2458 g H_2O = 9,01 Proz. H.

II. 0,3020 g lieferten: 0,8375 g CO_2 = 75,62 Proz. C, 0,2485 g H_2O = 9,14 Proz. H.

III. 0,2940 g lieferten: 0,8155 g CO_2 = 75,64 Proz. C, 0,2430 g H_2O = 9,18 Proz. H.

IV. 0,2025 g lieferten: 0,5640 g CO_2 = 75,95 Proz. C, 0,1695 g H_2O = 9,30 Proz. H.

V. 0,3625 g lieferten 10,8 ccm feuchten N bei 14° C. und 756 mm Druck = 3,49 Proz. N.

Berechnet für: $C_{26}H_{37}NO_3$	Gefunden im Mittel:
C = 75,91 Proz.	C = 75,70 Proz.
H = 9,00 „	H = 9,16 „
N = 3,41 „	N = 3,49 „

Salzsaures Jervin, $C_{26}H_{37}NO_3.HCl + 2\,H_2O$.

Wird eine essigsaure Lösung des Jervins mit einer Salmiaklösung versetzt, so fällt das Jervinhydrochlorat mikrokrystallinisch aus. Das mit destilliertem Wasser gut ausgewaschene Salz löste ich in starkem Alkohol. Aus demselben krystallisiert es sehr schnell in schön ausgebildeten, vierseitigen, gedrungenen Prismen aus. In Alkohol ist das Salz schwerlöslich. Durch Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure werden dieselben Farben erzeugt wie mit dem freien Jervin.

I. 0,2613 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht: 0,0223 g Wasser = 8,53 Proz.

II. 0,3547 g verloren: 0,0290 g Wasser = 8,18 Proz.

Bei der Salzsäurebestimmung lieferten:

I. 0,2390 g der bei 100° C. getrockneten Substanz 0,0743 g AgCl = 0,01838 g Cl = 7,91 Proz. HCl.

II. 0,3257 g 0,1000 g AgCl = 0,02473 g Cl = 7,81 Proz. HCl.

Berechnet für: $C_{26}H_{37}NO_3 . HCl + 2\,H_2O$.	Gefunden: I.	II.
HCl = 8,15 Proz.	7,91 Proz. HCl	7,81 Proz. HCl
$2\,H_2O$ = 7,44 „	8,53 „ H_2O	8,18 „ H_2O.

Der Wassergehalt ist demnach für obige Formel etwas zu hoch gefunden, doch kann es sein, dafs der letzte Anteil der mechanisch anhaftenden Feuchtigkeit erst beim Trocknen im Luftbad vollends verjagt worden ist.

Salpetersaures Jervin, $C_{26}H_{37}NO_3.NO_2OH$.

Ein halbes Gramm reinstes Jervin löste ich in Eisessig, die Lösung verdünnte ich dann mit wenig Wasser und fällte sie hierauf mit Kalisalpeterlösung. Sofort entstand ein krystallinischer Niederschlag. Das mit Wasser einige Male ausgewaschene Salz wurde aus 75⁰ Spiritus umkrystallisiert.

Jervinnitrat krystallisiert in schön ausgebildeten, sechsseitigen Prismen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es erst mit goldgelber und dann mit brauner Farbe auf. Es krystallisiert ohne Krystallwasser.

I. 0,1920 g lieferten: 0,4615 g Co_2 und 0,1420 g H_2O.
II. 0,1825 g lieferten: 0,4404 g Co_2 und 0,1334 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{37}NO_3.NO_2OH$	I.	II.
C = 65,82 Proz.	65,55 Proz. C	65,81 Proz. C
H = 8,02 „	8,22 „ H	8,12 „ H.

Jervingoldchlorid, $C_{26}H_{37}NO_3HCl.AuCl_3$.

Diese Verbindung ist bereits von Wright und Luff dargestellt und analysiert worden. Nach der Angabe dieser Autoren fällte ich eine kochendheifse salzsaure Lösung mit einer genügenden Menge Goldchlorids. Schon nach kurzer Zeit setzten sich an die Gefäfswandungen schön ausgebildete Prismen an. Dieselben vereinigte ich auf einem Filter, wusch sie mit wenig Wasser und trocknete sie, vor Licht geschützt, über Schwefelsäure.

Wright und Luff geben an, dafs sie das Goldsalz einer Temperatur von 100⁰ ausgesetzt und 1 Molekül Krystallwasser gefunden haben. Mir wollte es nicht gelingen, diese Angabe zu bestätigen. Bei vorsichtig bis auf 85⁰ gesteigerter Temperatur fand keine Veränderung, aber auch keine Gewichtsabnahme statt. Oberhalb 85⁰ aber zersetzte sich das Salz unter stellenweiser Violettfärbung. Zur Bestimmung des Goldgehalts konnte ich deshalb nur das lufttrockene Goldsalz verwenden.

I. 0,2060 g hinterliefsen nach dem Glühen: 0,05350 g Au.
II. 0,1896 g lieferten: 0,0485 g Au.
III. 0,1764 g lieferten: 0,2662 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{26}H_{37}NO_3HCl.AuCl_3$	I.	II.	III.
C = 41,59 Proz.	41,15 Proz. C	—	—
H = 5,06 „	5,62 „ H	—	—
Au = 26,19 „	—	25,97 Proz. Au	25,58 Proz. Au.

Beim vorsichtigen Einäschern trat ein unverkennbarer Coniingeruch auf.

Jervinplatinchlorid $(C_{26}H_{37}NO_3HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$.

Versetzt man eine Lösung des Jervins in Eisessig mit einer Lösung von Platinchlorid, so fällt Jervinplatinchlorid als blafsorangeroter, amorpher Niederschlag aus. Denselben sammelte ich rasch auf einem Saugfilter, wusch mit etwas Wasser nach, prefste dann zwischen Fliefspapier die Feuchtigkeit möglichst ab und trocknete schliefslich das Doppelsalz über Schwefelsäure. Die lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen bis auf 105° C. ihr Krystallwasser.

I. 0,1663 g lufttrockene Substanz verloren, bis auf 105° erhitzt, 0,00375 g an Gewicht = 2,25 Proz. H_2O.
II. 0,1915 g verloren 0,00425 g = 2,22 Proz. H_2O.

I. 0,1626 g bei 105° getrocknetes Platindoppelsalz lieferten: 0,0255 g Pt = 15,68 Proz. Pt.
II. 0,1873 g lieferten: 0,02975 g Pt = 15,88 Proz. Pt.
III. 0,1425 g lieferten: 0,0225 g Pt = 15,79 Proz. Pt.
IV. 0,2230 g lieferten: 0,0338 g Pt = 15,16 Proz. Pt.

Berechnet für: $(C_{26}H_{37}NO_3HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$	Gefunden im Mittel:
Pt = 15,78 Proz.	Pt = 15,63 Proz.
$1^1/_2H_2O$ = 2,14 „	H_2O = 2,23 „

Wie aus der Analyse der reinen Base, des salzsauren, des salpetersauren Salzes, des Gold- und Platindoppelsalzes hervorgeht, kommt dem Jervin die von Wright und Luff aufgestellte Formel: $C_{26}H_{37}NO_3$ und nicht die von Tobien: $C_{27}H_{47}N_2O_8$ zu.

Ein Versuch, Jervin zu methylieren, mifsglückte. An Stelle von Jervinmethyljodid erhielt ich das jodwasserstoffsaure Salz, welches in Prismen krystallisierte und bei 275° schmolz.

5. Rubijervin.

Aus dem Filtrat vom schwefelsauren Jervin (p. 21) schied sich auf Zusatz von Ammoniak ein gallertartiger Niederschlag ab. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und schliefslich in heifsem Alkohol gelöst. Aus demselben krystallisierte

bald nach dem Erkalten das Alkaloid in gut ausgebildeten, langen Prismen aus (vergl. Fig. 4 der Tafel I), die dem Jervin sehr ähnlich sind. Sie lieſsen sich durch Waschen mit kaltem Alkohol gut reinigen. Die reine Base löst sich leicht in Phosphorsäure, Essigsäure und verdünnter Salpetersäure, etwas schwieriger in verdünnter Salzsäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, lösen sich die Krystalle mit gelber Farbe auf, die sich nach und nach in orange und zuletzt in dunkelrot verwandelt. Beim vorsichtigen Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine rotviolette Lösung, die beim weiteren Erhitzen unter Abscheidung eines amorphen Niederschlags mifsfarbig wird. Erwärmt man eine phosphorsaure Lösung auf dem Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne Violettfärbung an, die dann beim Einengen in orange übergeht; charakteristische Gerüche treten bei diesen Reaktionen nicht auf.

Rubijervin löst sich leicht in heifsem Chloroform, Benzol und Methylalkohol, etwas schwerer in Äthylalkohol und ganz wenig in Äther und Petroläther auf. Die alkoholische Lösung bläut rotes Lackmuspapier.

Mit Goldchlorid, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumcadmiumjodid und Kaliumquecksilberjodid entstehen in einer schwefelsauren Lösung starke Niederschläge, Gerbsäure bewirkt nur eine leichte Trübung, Millons Reagens und Platinchlorid geben keine Fällung. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 240—246° C. (Wright und Luff fanden denselben bei 236°).

Das lufttrockene Alkaloid verlor, bis auf 120° getrocknet sein Krystallwasser.

I. 0,1635 g verloren beim Trocknen bis auf 120° C. 0,0075 g.

II. 0,1675 g verloren 0,0075 g. Die Elementaranalyse der bis auf 120° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1560 g lieferten: 0,4430 g CO_2 und 0,1475 g H_2O.

II. 0,1600 g lieferten: 0,4545 g CO_2 und 0,1500 g H_2O.

III. 0,1395 g lieferten: 3,8 ccm feuchten N bei 754 mm Druck und 17° C. = 3,14 Proz. N.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{26}H_{43}NO_2 + H_2O$	I.	II.	III.	Wright und Luff:	
C = 77,80 Proz.	C 77,44 Proz.	77,46 Proz.	—	77,48	
H = 10,72 Proz.	H 10,50 Proz.	10,41 Proz.	—	10,89	
N = 3,49 Proz.	N —	—	3,14 Proz.	3,31	3,38
H_2O = 4,29 Proz.	H_2O 4,59 Proz.	4,48 Proz.			

Die mit Sicherheit bis jetzt rekognoszierten basischen Bestandteile der weifsen Nieswurz wären sonach:

Protoveratrin:	$C_{32}H_{51}NO_{11}$
Protoveratridin:	$C_{26}H_{45}NO_8$
Pseudojervin:	$C_{29}H_{43}NO_7$
Jervin:	$C_{26}H_{37}NO_3$
Rubijervin:	$C_{26}H_{43}NO_2$.

Tafel I.

Fig. 1.

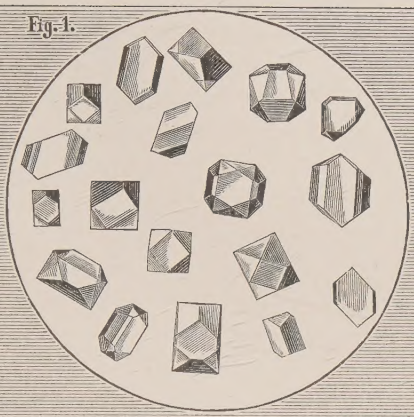


Fig. 2.

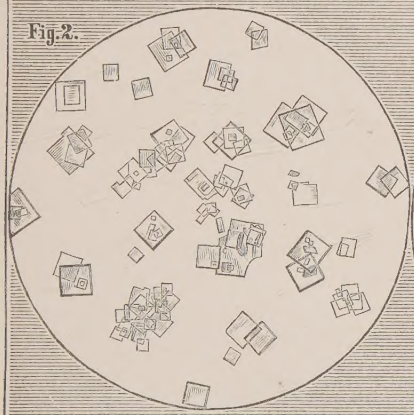
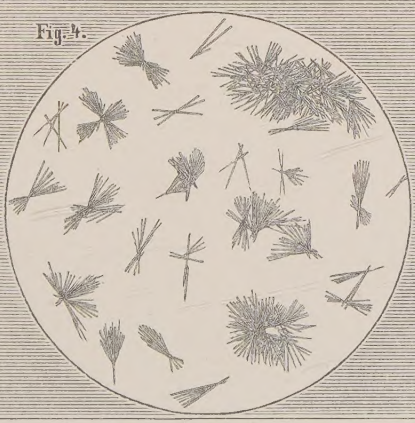


Fig. 3.

Fig. 4.



Vorliegende Arbeit wurde im pharmakologischen Institut der Universität Leipzig unter Leitung des Herrn Professor Dr. med. R. BOEHM ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer meinen tief empfundenen Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung, welche er mir bei meinen Arbeiten stets zu teil werden liess.

Leipzig, im Juli 1890.

GEORG SALZBERGER.